

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-253909
(P2001-253909A)

(43) 公開日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 F 4/70
10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/70
10/00

テラコード(参考)

4 J 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-68147(P2000-68147)

(22) 出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72) 発明者 小澤 文幸

大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

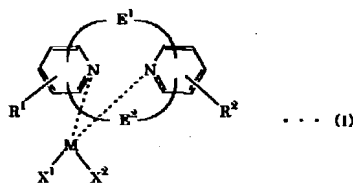
(54) 【発明の名称】 オレフィン類重合用触媒及びそれを用いたオレフィン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特に極性基を有するオレフィン系共重合体を効率よく製造し得る遷移金属錯体を含むオレフィン系重合用触媒を提供すること。

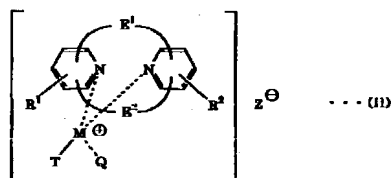
【解決手段】 (A) 一般式 (I)

【化1】



(Mはパラジウム等、R¹ 及び R² はH等、X¹ 及び X² はメチル基等、E¹ 及び E² はO等) で表される遷移金属錯体と、(B) 有機アルミニウム化合物及び有機ホウ素化合物から選ばれるルイス酸性化合物又は (C) 粘土鉱物やイオン交換性層状化合物を含むオレフィン類重合用触媒、及び一般式 (II)

【化2】



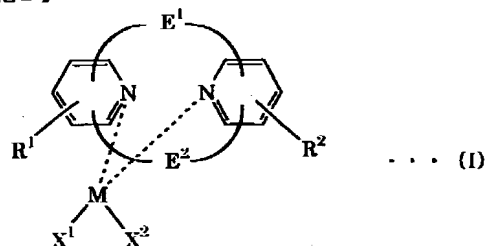
(式中、M、R¹、R²、E¹ 及び E² は一般式 (I) と同様、ZはB (3, 5-(CF₃)₂ C₆ H₃)₄⁻ 等、Tはメチル基等、Qはエチルエーテル等) で表されるイオン性遷移金属錯体を含むオレフィン類重合用触媒である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)一般式(I)

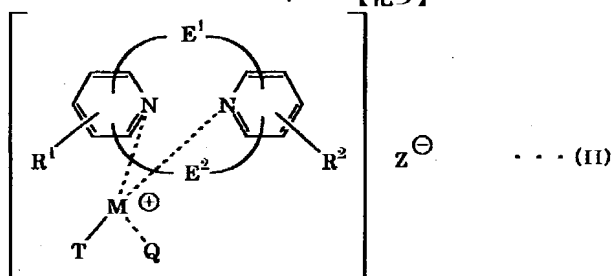
【化1】



〔式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属原子、R¹及びR²は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7～20の芳香族炭化水素基、X¹及びX²は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、E¹及びE²は、それぞれ独立してO、S、NR³、PR³又はSiR³₂(ただし、R³は、水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、全炭素数7～20の芳香族炭化水素基又はトシル基である。)を示す。〕で表される架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とする遷移金属錯体と、(B)有機アルミニウム化合物及び有機ホウ素化合物の中から選ばれる少なくとも一種のLewis酸性化合物を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

20

*



〔式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属原子、R¹及びR²は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7～20の芳香族炭化水素基、Zは周期律表第13～15族の原子を有するアニオン性化合物、Tは水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7～20の芳香族炭化水素基、Qは塩基性中性化合物、E¹及びE²は、それぞれ独立してO、S、NR³、PR³又はSiR³₂(ただし、R³は、水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、全炭素数7～20の芳香族炭化水素基又はトシル基である。)を示す。〕で表される架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とするイオン性遷移金属錯体を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

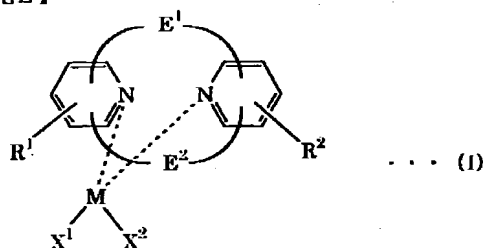
【請求項4】 請求項1記載のオレフィン類重合用触媒の存在下、オレフィン類を重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項5】 請求項2記載のオレフィン類重合用触媒の存在下、オレフィン類を重合させることを特徴とする※50

2

*【請求項2】(A)一般式(I)

【化2】



10 〔式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属原子、R¹及びR²は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7～20の芳香族炭化水素基、X¹及びX²は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、E¹及びE²は、それぞれ独立してO、S、NR³、PR³又はSiR³₂(ただし、R³は、水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、全炭素数7～20の芳香族炭化水素基又はトシル基である。)を示す。〕で表される架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とする遷移金属錯体と、(C)粘土鉱物及び／又はイオン交換性層状化合物を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

【請求項3】 一般式(II)

【化3】

※オレフィン系重合体の製造方法。

【請求項6】 請求項3記載のオレフィン類重合用触媒の存在下、オレフィン類を重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン類重合用触媒及びそれを用いたオレフィン系重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、高活性を有し、オレフィン系単独重合体や共重合体、特に極性基を有するオレフィン系共重合体を効率よく製造し得るオレフィン類重合用触媒、及びこのものを用いて、上記オレフィン系重合体を効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、オレフィン類重合用触媒としては、主に周期律表第4族に属する遷移金属を有するチーグラ系触媒やメタロセン系触媒が使用されている。一

方、最近、これらとは異なる系で、ニッケルやパラジウムを始めとする周期律表第8～10族に属する遷移金属の錯体が開発され、注目されている。周期律表第8～10族の遷移金属錯体を用いた触媒系に関する技術としては、例えば、ビスピラゾリルボレートニッケル錯体（国際特許公開97/23492号）、架橋型ピリジンニッケル錯体（特開平9-255712号公報）、スルホンアミドニッケル錯体（国際特許公開98/30610号）、イミノピリジンニッケル錯体（特開平10-324710号公報）などが提案されている。しかしながら、これらの錯体触媒においては、エチレンの重合触媒活性については、まだ十分に高いとはいえず、しかも、エチレンなどのオレフィンと極性基を有するオレフィンとを共重合させた例は見当たらない。

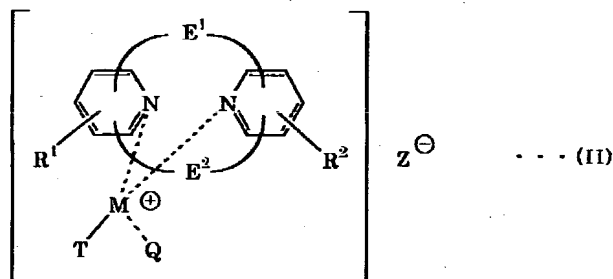
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、高活性を有し、オレフィン系単重合体や共重合体、特に極性基を有するオレフィン系共重合体を効率よく製造し得るオレフィン類重合用触媒、及びこのものを用いて、上記オレフィン系重合体を効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

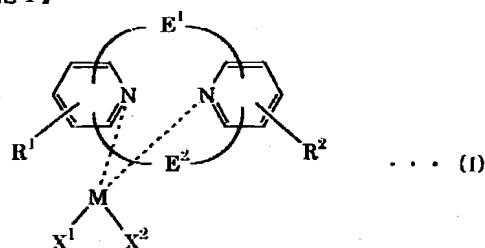
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とする、特定構造の周期律表第8～10族遷移金属錯体を含む触媒が、オレフィン類重合用触媒として、その目的に適合しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(1) (A) 一般式

【0005】



【0008】(式中、Zは周期律表第13～15族の原子を有するアニオン性化合物、Tは水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7～20の芳香族炭化水素基、Qは塩基性中性化合物を示し、M、R¹、R²、E¹及びE²は前記と同じである。)で表される架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とするイオン性遷移金属錯体を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒（以下、オレフィン類重合用触媒IIと称することがある。）、(4) 上記(1)のオレフィン類重合用触媒Iの存在下、オレフィン類を重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法、

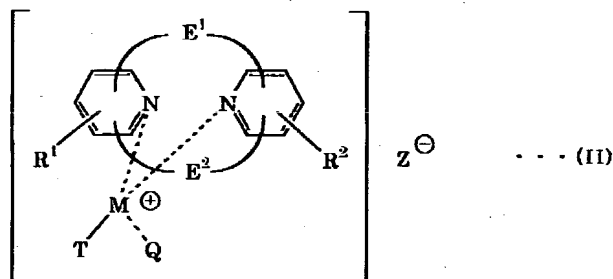
*【化4】



【0006】〔式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属原子、R¹及びR²は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7～20の芳香族炭化水素基、X¹及びX²は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、E¹及びE²は、それぞれ独立してO、S、NR³、PR³又はSiR³₂（ただし、R³は、水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、全炭素数7～20の芳香族炭化水素基又はトシル基である。）を示す。〕で表される架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とする遷移金属錯体と、(B)有機アルミニウム化合物及び有機ホウ素化合物の中から選ばれる少なくとも一種のルイス酸性化合物を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒（以下、オレフィン類重合用触媒Iと称することがある。）、(2) (A) 一般式 (I) で表される架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とする遷移金属錯体と、(C)粘土鉱物及び／又はイオン交換性層状化合物を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒（以下、オレフィン類重合用触媒IIと称することがある。）、(3) (A) 一般式 (II)

【0007】

【化5】



※(5) 上記(2)のオレフィン類重合用触媒IIの存在下、オレフィン類を重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法、及び(6) 上記(3)のオレフィン類重合用触媒IIIの存在下、オレフィン類を重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法、を提供するものである。

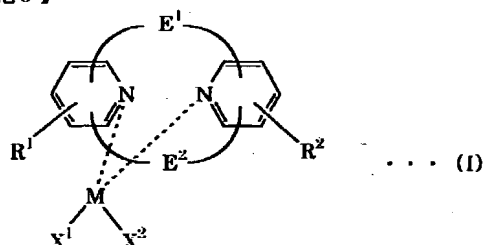
【0009】

【発明の実施の形態】本発明のオレフィン類重合用触媒Iは、(A)少なくとも架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とする遷移金属錯体（主触媒）と、(B)ルイス酸性化合物（助触媒）を含むものである。

上記主触媒である(A)成分の遷移金属錯体としては、
一般式(I)

【0010】

【化6】



【0011】で表される架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とするものが用いられる。上記一般式

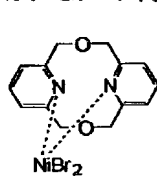
(I)において、Mは周期律表第8～10族の遷移金属であり、その例としては、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム及び白金が挙げられるが、これらの中で、特にニッケル及びパラジウムが好適である。R¹及びR²は、それぞれ水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7～20の芳香族炭化水素基を示す。ここで、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基などが挙げられる。また、総炭素数7～20の芳香族炭化水素基の例としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基などのアルキル基；トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、トリメチルフェニル基などのアルキル置換フェニル基；ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などが挙げられる。このR¹及びR²は、たがいに同一であってもよ*

*く、異なっているもよい。

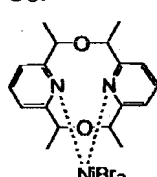
【0012】X¹及びX²は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。ここで、ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などのアリール基などが挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基やフェニル基などのアリール基が好ましい。このX¹及びX²は、たがいに同一であってもよく、異なっているもよい。E¹及びE²は、それぞれ独立してO、S、NR³、PR³又はSiR³₂を示す。ここでR³は、水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、全炭素数7～20の芳香族炭化水素基又はトシル基である。なお、SiR³₂における2つのR³はたがいに同一でも異なっているもよい。また、R³のうちの炭素数1～20の脂肪族炭化水素基及び全炭素数7～20の芳香族炭化水素基としては、前記R¹及びR²の説明において、例示したものと同一ものを挙げるができる。この一般式(I)で表される架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とする遷移金属錯体としては、例えば下記の化合物〔1〕～〔12〕などを挙げるができる。

【0013】

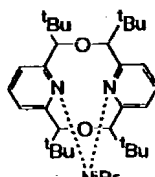
【化7】



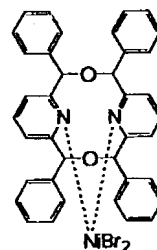
〔1〕



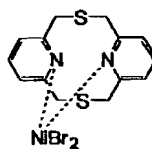
〔2〕



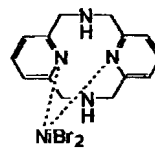
〔3〕



〔4〕

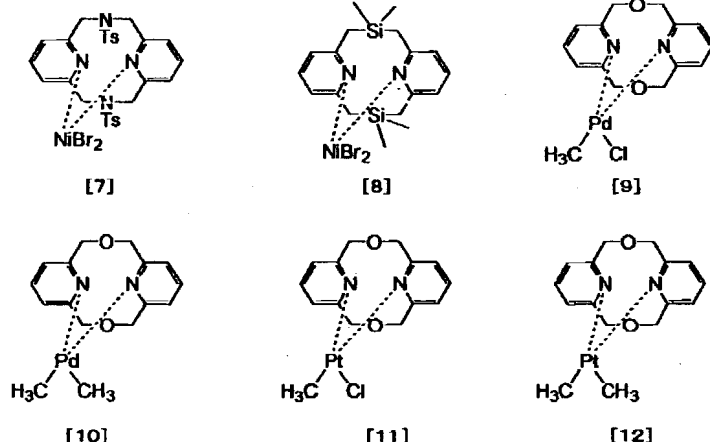


〔5〕



〔6〕

【0014】

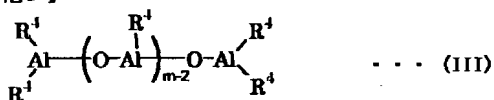


【0015】〔^tBuはtert-ブチル基を示す）前記（A）成分の遷移金属錯体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明の触媒Iにおいては、助触媒である（B）成分のルイス酸性化合物として、有機アルミニウム化合物や有機ホウ素化合物が用

いられる。ここで、有機アルミニウム化合物としては、例えば一般式(III)又は(IV)

【0016】

【化9】



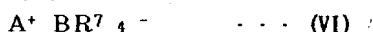
【0017】（式中、 R^1 は炭素数1～20の炭化水素基を示し、一般式(III)における各 R^1 は、たがいに同じでも異なってもよく、 m は重合度で、通常2～50、好ましくは2～40の整数を示す。）で表される有機アルミニウムオキシ化合物、あるいは、一般式(V)

（式中、 R^5 は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、 k は0～3の整数を示す。）で表される構造の化合物などを挙げることができる。

【0018】上記有機アルミニウムオキシ化合物としては、メチルアルミノキサンが好ましく挙げられ、また一般式(V)で表される化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジメチルアルミニウムヒドロ

キシド、ジエチルアルミニウムヒドロキシド、エチルアルミニウムセスキクロリド、トリフェニルアルミニウム、ジフェノキシメチルアルミニウム、ビス（2，6-ジ-tert-ブチルフェノキシ）メチルアルミニウム、ジ-n-ブチルアルミニウムヒドロキシド等が挙げられる。さらに、これらのアルミニウム化合物と水とを反応させてなる混合物も用いることができる。

【0019】一方、有機ホウ素化合物としては、一般式(VI)



（式中、 A は水素原子、アルカリ金属、四級アンモニウム、三級カルベニウム又はフェロセニウム、 R^7 は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7～20の芳香族炭化水素基を示し、四つの R^7 は同一でも異なってもよい。）で表される化合物を挙げることができる。この一般式(VI)で表される有機ホウ素化合物の例としては、 $[PhNH(CH_3)_2]B(C_6F_5)_4$ 、 $[(n-C_4H_9)_3NH]B(C_6F_5)_4$ 、 $[C_5H_5NCH_3]B(C_6F_5)_4$ 、 $[Ph_3C]B(C_6F_5)_4$ 、 $[(n-C_4H_9)_3NH]B(p-FC_6H_4)_4$ 、 $NaB(p-FC_6H_4)_4$ 、 $NaB(C_6F_5)_4$ 、 $Cp_2FeB(C_6F_5)_4$ 、 $Cp^*_2FeB(C_6F_5)_4$ 、 $NaB(3,5-(CF_3)_2-C_6H_3)_4$ 、 $H(Et_2O)B(3,5-(CF_3)_2-C_6H_3)_4$ などが挙げられる。なお、 Cp はシクロペンタジエニル基、 Cp^* は置換シクロペンタジエニル基、 Et はエチル基を示す。

【0020】本発明の触媒Iにおいては、この（B）成分として、前記有機アルミニウム化合物を一種用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよく、また、前記有機ホウ素化合物を一種用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。あるいは、該有機アルミニウム化合物一種以上と該有機ホウ素化合物一種以上を組み合わせて用いてもよい。次に、本発明のオレフィン類重合触媒IIは、（A）成分の主触媒として、前述の一般

式(1)で表される架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とする遷移金属錯体を含むと共に、(C)成分の助触媒として、粘土鉱物及び/又はイオン交換性層状化合物を含むものである。ここで、(C)成分として用いられる粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩をいう。また、イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものを指す。

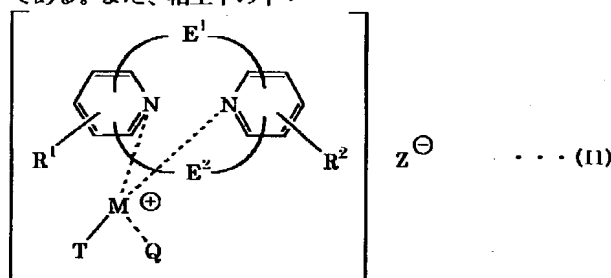
【0021】大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。これらは、天然産のものに限らず、人工合成したものであってもよい。イオン交換性層状化合物として、例えば、六方最密パッキング型、アンチモン型、塩化カドミウム型、ヨウ化カドミウム型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を挙げることができる。具体的にはベントナイト、木節粘土、カオリン、ヒシゲル石、ガイロメ粘土、アロフェン、パイロフィライト、タルク、バーミキュライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、ナクライト、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられ、水銀圧入法で測定した半径2mm以上の細孔容積が、0.1ミリリットル/g以上、特に、0.3~5ミリリットル/gのものが好ましい。この内、最も好ましいものはモンモリロナイトである。また、粘土中の不*

*純物除去や構造及び機能の変化という点から、化学処理を施すことも好ましい。ここで、化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理の何れをも指す。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理(有機アルミニウム化合物、シラン化合物)等が挙げられる。

【0022】酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のアルミニウム、鉄、マグネシウム等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機複合体などを形成し、表面積や層間距離などを変化させることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の嵩高いイオンと置換することによって、層間が拡大された状態の層間物質を得ることもできる。また、主触媒が存在する重合反応場を層間の中に確保することも可能である。この(C)成分の粘土鉱物やイオン交換性層状化合物は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、本発明のオレフィン類重合用触媒IIIは、錯体単独型の触媒であって、該錯体として、一般式(II)

【0023】

【化10】



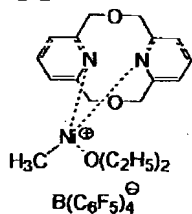
【0024】(式中、Zは周期律表第13~15族の原子を有するアニオン性化合物、Tは水素原子、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7~20の芳香族炭化水素基、Qは塩基性中性化合物を示し、M、R¹、R²、E¹及びE²は前記と同じである。)で表される架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とするイオン性遷移金属錯体を含むものである。一般式(II)において、Tのうちの炭素数1~20の脂肪族炭化水素基及び全炭素数が7~20の芳香族炭化水素基としては、前述のR¹及びR²の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。Zで示される周期律表第13※

※~15族の原子を有するアニオン性化合物としては、例えばB(C₆F₅)₄⁻、B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄⁻などが挙げられる。また、Qで示される塩基性中性化合物としては、例えばエーテル化合物やニトリル化合物などを挙げることができる。このような一般式(II)で表される架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とするイオン性遷移金属錯体としては、例えば下記の化合物〔13〕~〔19〕などを挙げることができる。なお、OTfはCF₃SO₃を示す。

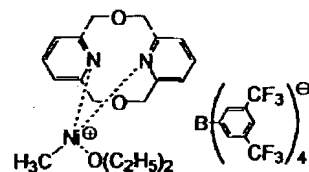
【0025】

【化11】

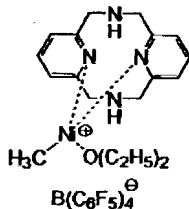
11



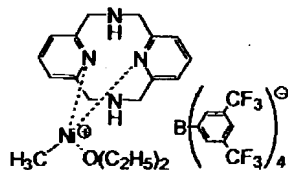
[13]



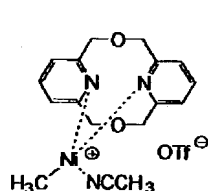
[14]



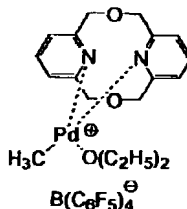
[15]



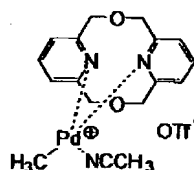
[16]



[17]



[18]



[19]

【0026】本発明の触媒IIIにおいては、この一般式(II)で表されるイオン性遷移金属錯体は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、このイオン性遷移金属錯体は、助触媒を併用しなくてもよいが、所望により、前述の触媒Iにおける(B)成分や、触媒IIにおける(C)成分を併用してもよい。本発明のオレフィン類重合用触媒I及びIIにおける主触媒である(A)成分の一般式(I)で表される遷移金属錯体、並びにオレフィン類重合用触媒IIIにおける一般式(II)で表されるイオン性遷移金属錯体は、溶媒1ミリリットル当たり、通常0.001~1000マイクロモル、好ましくは10~700マイクロモルの範囲で用いられる。また、触媒I及びIIにおいては、助触媒の(B)成分又は(C)成分は、(A)成分の主触媒に対して、通常50~3000等量モル、好ましくは500~1000等量モルの割合で用いられる触媒I及びIIにおいては、各触媒成分の接触に際し、または接触のあとにポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させあるいは接触させてもよい。接触は、窒素等の不活性気体中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の炭化水素中で行なってもよい。各成分の添加または接触は、重合温度で行うことができることはもちろん、-30℃~各溶媒の沸点、特に室温から溶媒の沸点の間で行うのが好ましい。

【0027】また、触媒IIIにおいては、一般式(II)で*

表されるイオン性遷移金属錯体に、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの重合体、シリカ、アルミナなどの無機酸化物の固体を接触させてもよい。接触方法は、上記と同様である。重合に用いるオレフィン類としては、例えばエチレン、炭素数3~10の α -オレフィン、スチレン、ノルボルネン、ブタジエンなどが挙げられる。これらは一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、また、他の共重合可能な単量体と併用してもよい。本発明においては、他の共重合可能な単量体としては、特に極性基を有するものが好ましく、このようなものとしては、エステル基、カルボキシル基、ケト基、水酸基、エーテル基、ハロゲン基、アミノ基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、チオエーテル基、スルホン基等を有するオレフィン及び一酸化炭素を挙げることができる。

【0028】具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、エチルウンデセノエート、ウンデセン酸、アリールアルコール、アリールグリシジルエーテル、アリールアミン、アクリルアミド、アクリロニトリル、メチルビニルケトン、メチル α -クロロビニルケトン、メチルビニルチオエーテル、メチルビニルスルホンなどが挙げられる。オレフィン類を重合させる方法については特に制限はなく、スラリー重合法、溶液重合法、気相重合法、

塊状重合法、懸濁重合法など、任意の重合法を採用することができる。重合溶媒を用いる場合には、その溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等の炭化水素類やハロゲン炭化水素類などが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、重合に用いるモノマーもその種類によっては使用することができる。重合条件については、圧力は、通常0.1~10MPa・G、好ましくは0.5~5MPa・Gの範囲である。反応温度は、通常-78~200℃、好ましくは0~100℃の範囲で選定される。

【0029】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

製造例1

2, 11-ジオキサ〔3, 3〕メタピリジノファンジプロモニックル〔1〕の製造

(1) 化合物Aの合成

100ミリリットルの二口フラスコに2, 6-ピリジンジメタノール4.00g (28.8ミリモル) 及び無水テトラヒドロフラン (THF) 75ミリリットルを加え、NaH 2.25g (60% in oil, 56.3ミリモル) を素早く加えた。60℃で48時間攪拌後、クロロメチルメチルエーテル1.7ミリリットル (19.9ミリモル) を室温に加え、さらに60℃で24時間攪拌した。放冷後、無機塩をろ過で除き濃縮し、クロロホルム (25ミリリットル, 4回) で抽出した。カラムクロマトグラフィーで精製し目的化合物Aを薄黄色の液体として得た (2.79g, 収率53%, Rf=0.16 (ヘキサン:AcOEt=1:1))。¹H NMRの測定結果は、以下の通りである。

¹H NMR (CDCl₃, 室温): δ 3.44 (s, 3H), 3.80 (br-s, 1H), 4.72 (s, 2H), 4.75 (s, 2H), 4.78 (s, 2H), 7.12 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.36 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.70 (t, J=7.5Hz, 1H)。

(2) 化合物Bの合成

100ミリリットルの二口フラスコに化合物A 2.00g (10.9ミリモル)、2, 6-ビス(クロロメチル)ピリジン4.00g (22.7ミリモル) 及び無水THF 75ミリリットルを加え、NaH 1.66g (60% in oil, 41.7ミリモル) を素早く加えた。室温で16時間攪拌後、水10ミリリットルを加え反応を停止させた。酢酸エチル (25ミリリットル, 4回) で抽出した後、カラムクロマトグラフィーで精製すると化合物Bを薄黄色の液体として得た (1.54g, 収率44%, Rf=0.31 (ヘキサン:AcOEt=1:1))。¹H NMRの測

定結果は、以下の通りである。

¹H NMR (CDCl₃, 室温): δ 3.40 (s, 3H), 4.66 (s, 2H), 4.71 (s, 2H), 4.76 (s, 2H), 4.77 (s, 2H), 4.78 (s, 2H), 7.36 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.39 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.44 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.48 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.73 (t, J=7.5Hz, 1H), 7.75 (t, J=7.5Hz, 1H)。

10 【0030】(3) 化合物Cの合成

50ミリリットルのフラスコに化合物B 1.54g (4.78ミリモル) 及びHC 11.0モル/リットル濃度の水溶液30ミリリットルを加え、50℃で2時間攪拌した。反応溶液に飽和NaHCO₃水溶液を加えアルカリ性にし、クロロホルム (25ミリリットル, 7回) で抽出し濃縮すると、白色固体として、化合物C 1.32g (収率99%) を得た。¹H NMRの測定結果は、以下の通りである。

¹H NMR (CDCl₃, 室温): δ 3.78 (t, J=4.6Hz, 1H), 4.66 (s, 2H), 4.75 (d, J=4.6Hz, 2H), 4.77 (s, 2H), 4.78 (s, 2H), 7.15 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.40 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.43 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.48 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.71 (t, J=7.5Hz, 1H), 7.76 (t, J=7.5Hz, 1H)。

30 【0031】(4) 2, 11-ジオキサ〔3, 3〕メタピリジノファン(D)の合成

300ミリリットルの二口フラスコに化合物C 381mg (1.37ミリモル) 及び無水THF 200ミリリットルを加え、NaH 493mg (20.5ミリモル) を素早く加えた。室温で16時間攪拌後、無機塩をろ過で除き濃縮し、クロロホルム (25ミリリットル, 4回) で抽出した。カラムクロマトグラフィーで精製し目的化合物Dを白色の固体として得た (110mg, 収率33%, Rf=0.10 (CH₂Cl₂:MeOH=3:1))。¹H NMRの測定結果は、以下の通りである。

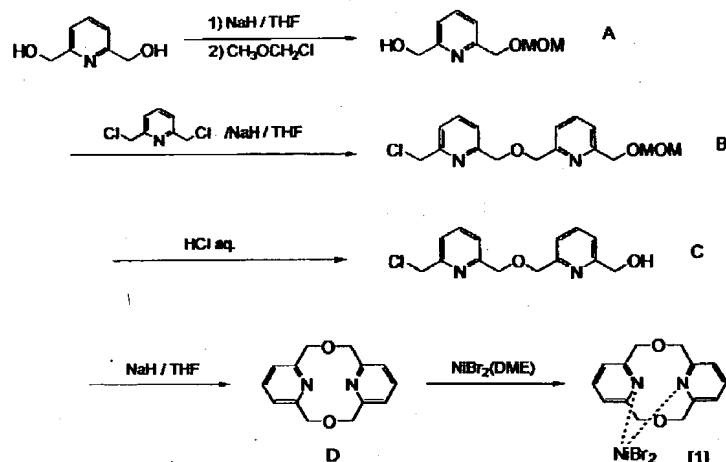
¹H NMR (CDCl₃, 室温): δ 4.85 (s, 8H), 6.87 (d, J=7.8Hz, 4H), 7.27 (t, J=7.8Hz, 2H)。

40 【0032】(5) 2, 11-ジオキサ〔3, 3〕メタピリジノファンジプロモニックル〔1〕の合成

20ミリリットルのシュレンク管にNiBr₂ (1, 2-ジメトキシエタン) 錯体63.6mg (0.206ミリモル)、塩化メチレン4ミリリットルを入れ、室温、窒素気流下で2, 11-ジオキサ〔3, 3〕メタピリジノファン50.0mg (0.206ミリモル) を加えると、速やかに緑色の固体が析出した。この溶液を12時間攪拌後、ろ過し、ジエチルエーテル5ミリリットルで洗浄し減圧乾燥させると、緑色の目的物81.0mg (収率85

%)を得た。以上の合成ルートをもとめて以下に示す。

【0033】



【0034】製造例2

2, 11-ジオキサ〔3. 3〕メタピリジノファンクロロメチルパラジウム〔9〕の製造

20ミリリットルのシュレンク管にPdMeCl (1, 5-シクロオクタジエン) 錯体109mg (0.413ミリモル)、塩化メチレン8ミリリットルを入れ、室温、窒素気流下で2, 11-ジオキサ〔3. 3〕メタピリジノファン105mg (0.433ミリモル)を加えると、反応溶液は速やかに無色から黄色に変化した。この溶液を7時間攪拌後、濃縮し、ジエチルエーテル5ミリリットルで洗浄し減圧乾燥させると、薄黄色の目的物145mg (収率88%)を得た。¹HNMRの測定結果は、以下の通りである。

¹HNMR (CDCl₃, 室温): δ 0.74 (s, 3H, Pd-Me), 5.17, 5.28 (d, J=12.6Hz, each 2H, CH₂), 6.64, 6.84 (d, J=12.9Hz, each 2H, CH₂), 7.23, 7.35 (d, J=7.8Hz, each 2H, Py), 7.61, 7.70 (t, J=7.8Hz, each 1H, Py)。

【0035】実施例1

50ミリリットルのシュレンクフラスコに、製造例1で得たニッケル錯体〔1〕10ミリモルを入れ、窒素雰囲気下、室温でトルエンに懸濁させた。次いで、メチルアルミノキサン5ミリモル (1.5モル/リットル濃度のトルエン溶液)を加え (総体積20ミリリットル)、室温で攪拌した。十分に窒素置換した内容量50ミリリットルステンレス鋼製オートクレーブに上記触媒溶液を移し、エチレン3MPa、50℃で攪拌した。1時間反応後、得られた溶液に希塩酸を加え、塩化メチレンで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過した。減圧下で溶媒を除去し、オイル状物を0.229g得た。Ni錯体当たりの活性は22.9kg/mol-Ni・hであった。得られたオリゴマーを¹HNMR、¹³CNM※50

※R、GC-Massにより分析した結果、平均炭素数が46、内部オレフィン含量40モル%、炭素鎖には平均6個のメチル基が存在していた。

【0036】実施例2

反応温度を最初の1時間を室温で、次の1時間を60℃とし、合計2時間反応させた以外は実施例1と同様に反応させた。その結果、オイル状オリゴマーが0.2g生成し、Ni錯体当たりの活性は10kg/mol-Ni・hであった。得られたオリゴマーを¹HNMR、¹³CNMR、GC-Massにより分析した結果、平均炭素数が50、内部オレフィン含量45%モル、炭素鎖には平均4個のメチル基が存在していた。

【0037】実施例3

20ミリリットルシュレンクフラスコに製造例2で得たパラジウム錯体〔9〕10マイクロモル及び塩化メチレン0.2ミリリットルを入れ、0℃、窒素雰囲気下でNaB (3, 5-(CF₃)₂C₆H₃)₄ 10マイクロモルを加えると、反応溶液は速やかに無色から黄色に変化した。この溶液の中にノルボルネン1ミリモルの塩化メチレン0.3ミリリットル溶液を入れ、室温下で攪拌し、45分反応させたところ、73mgのポリノルボルネンが得られた (収率78%)。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、ポリスチレン換算で測定したところ、数平均分子量 (M_n) が6990で、重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) が1.34であった。

実施例4

触媒調製時に使用した塩化メチレン量を0.7ミリリットルとし、反応時間を1時間とした以外は、実施例3と同様に実施したところ、62mgのポリノルボルネンが得られた (収率66%)。このポリマーの数平均分子量 (M_n) は4250、M_w/M_nは2.02 (ポリスチレン換算) であった。

【0038】実施例5

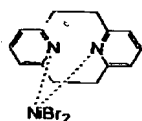
50ミリリットルステンレス鋼製オートクレーブにイオン性パラジウム錯体〔19〕10マイクロモルを入れ、0℃、窒素置換したのちに、トルエン20ミリリットル、 α -ブチルアクリレート2ミリリットルを添加した。次いで、エチレンを圧力1MPaとし、室温で2時間反応させた。得られた反応溶液をメタノール中に投入し、沈殿してきた固体をろ別後、乾燥させ、0.31gのポリマーを得。得られたポリマーを ^1H NMR、 ^{13}C NMR、GPCにより分析した結果、数平均分子量(Mn)が1023、 α -ブチルアクリレート単位含有量が1重量%であった。

比較例1

実施例1において、ニッケル錯体〔1〕の代わりに、

【0039】

【化13】



〔20〕

【0040】で表されるニッケル錯体〔20〕を用いた以外は、実施例1と同様に反応させたところ、エチレンの重合物は得られなかった。

【0041】

【発明の効果】本発明のオレフィン類重合用触媒は、架橋されたピリジン基を有する化合物を配位子とする周期律表第8～10族遷移金属錯体を含むものであって、高活性を有し、オレフィン系単独重合体や共重合体、特に極性基を有するオレフィン系共重合体を効率よく与えることができる。上記極性基を有するオレフィン系共重合体は、例えば接着剤、相溶化剤、ラミネート材料、ガスバリア層材料などとして極めて有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC45A AC46A
AC47A AC48A BA00A BA01B
BA02B BB00A BB01B BC12B
BC15B BC16B BC17B BC19B
BC24B BC25B BC27B CA30C
EB02 EB04 EB13 EB18 EB21
EB23 EB25 EB26 EC01 EC02
FA01 FA02 FA03 FA04 FA07
GA01 GA06 GB01

First Hit☐ Generate Collection Print

L9: Entry 1 of 2

File: JPAB

Sep 18, 2001

PUB-NO: JP02001253909A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001253909 A

TITLE: CATALYST FOR POLYMERIZING OLEFIN, AND METHOD OF PRODUCING OLEFINIC POLYMER BY USING THE SAME

PUBN-DATE: September 18, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OZAWA, FUMIYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

APPL-NO: JP2000068147

APPL-DATE: March 13, 2000

INT-CL (IPC): C08 F 4/70; C08 F 10/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for polymerizing olefins, especially capable of efficiently producing an olefinic copolymer having a polar group, and containing a transition metal complex.

SOLUTION: This catalyst for polymerizing olefins comprises (A) a transition metal complex represented by general formula (I) (M is palladium or the like; R1 and R2 are each H or the like; X1 and X2 are each a methyl group or the like; E1 and E2 are each O or the like), and (B) a Lewis acidic compound selected from an organoaluminum compound and an organoboron compound or (C) a clayey mineral and an ion-exchangeable layered compound. In another aspect, the catalyst for polymerizing the olefins comprises an ionic transition metal complex represented by general formula (II) [wherein, M, R1, R2, E1 and E2 may have the same meaning as them in the general formula (I) respectively; Z is B(3,5-(CF3)2C6H3)4- or the like; T is methyl group or the like; Q is ethyl ether or the like].

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

First Hit

End of Result Set

☐ **Generate Collection** **Print**

L4: Entry 12 of 12

File: DWPI

Sep 18, 2001

DERWENT-ACC-NO: 2002-085537

DERWENT-WEEK: 200230

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Olefin polymerization catalyst used to provide olefin copolymers having polar groups comprise transition metal complexes and Lewis acid compounds

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

CODE

IDEM

PRIORITY-DATA: 2000JP-0068147 (March 13, 2000)

Search Selected**Search ALL****Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ JP 2001253909 A

September 18, 2001

010

C08F004/70

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP2001253909A

March 13, 2000

2000JP-0068147

INT-CL (IPC): C08 F 4/70; C08 F 10/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001253909A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A new olefin polymerization catalyst comprises a transition metal complex-(A) of specific formula having cross-linked pyridine ligands and a Lewis acid compound-(B) selected from organic aluminum or boron compounds. Another new catalyst comprises complex-(A), compound-(B), and clay mineral and/or ion exchanging layered compound-(C).

DETAILED DESCRIPTION - A new olefin polymerization catalyst comprises a transition metal complex-(A) of formula (I) having cross-linked pyridine ligands and a Lewis acid compound-(B) selected from organic aluminum or boron compounds. Another new catalyst comprises complex-(A), compound-(B), and clay mineral and/or ion exchanging layered compound-(C).

M = Group 8 to 10 transition metal atom;

R1, R2 = H, 1-20C aliphatic, 7-20C aromatic hydrocarbon group;

h e b b g e e c f c e f

e ge

X1, X2 = H, halogen atom, or 1-20C hydrocarbon group;

E1, E2 = O, S, NR3, PR3, or SiR32;

R3 = H, 1-20C aliphatic, 7-20C aromatic hydrocarbon, or tosyl group.

USE - For producing olefin polymers with polar groups. These polymers are used for adhesives, compatibilizers, laminating material, or gas barrier film materials.

ADVANTAGE - Olefin polymers with polar groups can be produced with higher efficiency.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: OLEFIN POLYMERISE CATALYST OLEFIN COPOLYMER POLE GROUP COMPRISE
TRANSITION METAL COMPLEX LEWIS ACID COMPOUND

DERWENT-CLASS: A17 E12

CPI-CODES: A02-A06E; A04-G01A; E05-L02C; E05-L03; E05-M; E05-N;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A428 A940 A960 C035 C100 C710 C720 C801 C803 C804
C805 C806 C807 D000 E530 M280 M320 M411 M511 M520
M530 M540 M630 M640 M782 M904 M905 Q121 R023

Ring Index

46144

Specific Compounds

A60YHK A60YHM

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A313 A910 A923 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803
C804 C805 C807 M211 M281 M320 M411 M510 M520 M530
M540 M640 M782 M904 M905 Q121 R023

Specific Compounds

A00QYK A00QYM

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A400 A426 A427 A428 A500 A600 A940 A960 B614 B615
B711 B712 B713 B720 B721 B722 B723 B742 B743 B744
B760 B813 B831 B832 B834 B840 C000 C100 C101 C316
C550 C710 C720 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807
D000 D011 D012 D013 D014 D015 D016 D019 E250 E260
E280 E530 E850 E860 E910 G040 H141 H142 H181 H182
H201 H202 H211 H212 K353 K399 M113 M115 M119 M121
M122 M124 M129 M144 M147 M148 M149 M210 M211 M212
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M250 M273 M280 M281 M282
M283 M320 M411 M510 M511 M512 M513 M520 M530 M540
M630 M640 M782 M904 M905 Q121 R023

Ring Index

03351 12667 60090

Markush Compounds

200054-48501-K 200054-48501-M

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

A400 A426 A427 A428 A500 A600 A923 A960 B614 B615
B711 B712 B713 B720 B721 B722 B723 B742 B743 B744
B760 B813 B831 B832 B834 B840 C316 D000 D011 D012
D013 D014 D015 D016 D019 E250 E260 E280 E530 E850
E860 E910 G040 H141 H142 H181 H182 H201 H202 H211
H212 K353 K399 M113 M115 M119 M121 M122 M124 M129
M144 M147 M148 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M240 M250 M273 M280 M281 M282 M283 M320 M411
M510 M511 M512 M513 M520 M530 M540 M620 M630 M650
M782 M904 M905 Q121 R023

Ring Index

03351 12667 60090

Markush Compounds

200054-48502-K 200054-48502-M

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code

A400 A426 A427 A428 A500 A600 A923 A960 B614 B615
B711 B712 B713 B720 B721 B722 B723 B742 B743 B744
B760 B813 B831 B832 B834 B840 C316 D000 D011 D012
D013 D014 D015 D016 D019 E250 E260 E280 E530 E850
E860 E910 G040 H141 H142 H181 H182 H201 H202 H211
H212 K353 K399 M113 M115 M119 M121 M122 M124 M129
M144 M147 M148 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M240 M250 M273 M280 M281 M282 M283 M320 M411
M510 M511 M512 M513 M520 M530 M540 M620 M630 M650
M782 M904 M905 Q121 R023

Ring Index

03351 12667 60090

Markush Compounds

200054-48503-K 200054-48503-M

Chemical Indexing M3 *06*

Fragmentation Code

A400 A426 A427 A428 A500 A600 A940 A960 B614 B615
B711 B712 B713 B720 B721 B722 B723 B742 B743 B744
B760 B813 B831 B832 B834 B840 C000 C100 C101 C316
C550 C710 C720 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807
D000 D011 D012 D013 D014 D015 D016 D019 E250 E260
E280 E530 E850 E860 E910 G040 H141 H142 H181 H182
H201 H202 H211 H212 K353 K399 M113 M115 M119 M121
M122 M124 M129 M144 M147 M148 M149 M210 M211 M212
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M250 M273 M280 M281 M282
M283 M320 M411 M510 M511 M512 M513 M520 M530 M540
M630 M640 M782 M904 M905 Q121 R023

Ring Index

03351 12667 60090

Markush Compounds

200054-48504-K 200054-48504-M

Chemical Indexing M3 *07*

Fragmentation Code

A400 A426 A427 A428 A500 A600 A910 A960 A970 B505
B614 B615 B711 B712 B713 B720 B721 B722 B723 B742

B743 B744 B760 B809 B813 B831 B832 B834 B840 C316
D000 D011 D012 D013 D014 D015 D016 D019 E250 E260
E280 E530 E850 E860 E910 G001 G002 G040 H141 H142
H181 H182 H201 H202 H211 H212 H581 H607 H685 K353
K399 K431 K432 L145 M113 M115 M119 M121 M122 M124
M129 M144 M147 M148 M149 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231
M232 M233 M240 M250 M263 M272 M273 M280 M281 M282
M283 M311 M320 M321 M344 M362 M391 M411 M510 M511
M512 M513 M520 M530 M540 M620 M630 M650 M782 M904
M905 Q121 R023
Ring Index
03351 12667 60090
Markush Compounds
200054-48505-K 200054-48505-M

Chemical Indexing M3 *08*

Fragmentation Code

A400 A426 A427 A428 A500 A600 A910 A960 A970 B505
B614 B615 B711 B712 B713 B720 B721 B722 B723 B742
B743 B744 B760 B809 B813 B831 B832 B834 B840 C316
D000 D011 D012 D013 D014 D015 D016 D019 E250 E260
E280 E530 E850 E860 E910 G001 G002 G040 H141 H142
H181 H182 H201 H202 H211 H212 H581 H607 H685 K353
K399 K431 K432 L145 M113 M115 M119 M121 M122 M124
M129 M144 M147 M148 M149 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231
M232 M233 M240 M250 M263 M272 M273 M280 M281 M282
M283 M311 M320 M321 M344 M362 M391 M411 M510 M511
M512 M513 M520 M530 M540 M620 M630 M650 M782 M904
M905 Q121 R023
Ring Index
03351 12667 60090
Markush Compounds
200054-48506-K 200054-48506-M

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; G0033*R G0022 D01 D02 D51 D53 ; H0011*R ; L9999 L2528
L2506 ; P1150 Polymer Index [1.2] 018 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10
D51 D53 D58 D82 ; H0000 ; L9999 L2573 L2506 ; P1150 ; P1161 Polymer Index [1.3]
018 ; ND02 ; K9734 Polymer Index [1.4] 018 ; D01 D08 D25 D22 D33 D79 D42 D43 D45
D46 D47 D50 D61*R D71 D70 D68 7A*R Tr*R D11 D10 D18*R F00 F34 F15 8B*R Tr D90 D91
D92 D93 D94 D95 Br 7A Ni 8B ; C999 C033 C000 ; C999 C293 Polymer Index [1.5] 018 ;
C999 C124 C113 ; C999 C293 Polymer Index [2.1] 018 ; P1923 P1912 D01 D10 D11 D50
D68 D81 A1 3A O* 6A ; C999 C293 Polymer Index [2.2] 018 ; ND01 ; Q9999 Q6917

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-026260